

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-307094

(43)Date of publication of application : 05.11.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-109746

(71)Applicant : CHUO DENKI KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1998

(72)Inventor : MIYASHITA TAKAHIRO
KITAMURA HAJIME
YAMATO KOJI
OTA SATOSHI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

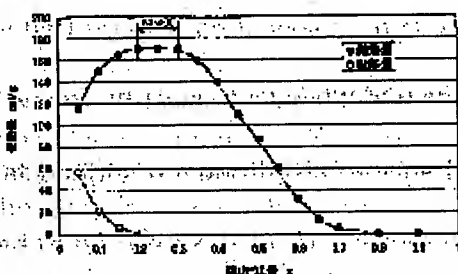
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive electrode active material for a lithium secondary battery, high in capacity, long in life, low in price, and excellent in heat stability at the time of delithiuming.

SOLUTION: A positive electrode active material for a lithium secondary battery is used having a composition expressed by $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}_m\text{O}_2$ (M: an additional minor element), where $-0.15 \leq a \leq 0.10$, $0.02 \leq b \leq 0.45$, $0 \leq c \leq 0.50$, and $0 \leq d \leq 0.20$, and having a calorific value (y) of $0 \leq y \leq 30\%$ relative to

Li_xNiO_2 at heating temperatures ranging from 175 to 300°C when the quantity (x) of lithium remaining after extraction

is assumed to be $0.20 \leq x \leq 0.30$. In the formula, M is one or more kinds of elements selected from among the group Ia excluding hydrogen and lithium, group IIa, group IIb, group IIIb, and group IVb in the periodic table of elements, and a group comprising transition elements excluding Ni, Co, and Mn.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-307094

(43) 公開日 平成11年(1999)11月5日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

4/02

4/02

C

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号

特願平10-109746

(22) 出願日

平成10年(1998)4月20日

(71) 出願人 592193764

中央電気工業株式会社

新潟県中頸城郡妙高高原町大字田口272番地

(72) 発明者 宮下 孝洋

新潟県中頸城郡妙高高原町田口272番地
中央電気工業株式会社内

(72) 発明者 北村 元

新潟県中頸城郡妙高高原町田口272番地
中央電気工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 広瀬 章一

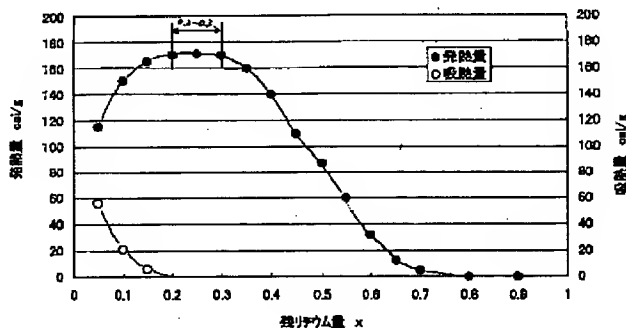
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質とリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量・長寿命・低価格でしかも脱リチウム時の熱安定性に極めて優れたリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M:微量添加元素) において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有し、引き抜き後の残リチウム量 x を $0.20 \leq x \leq 0.30$ としたときに加熱温度範囲で $175 \sim 300^\circ\text{C}$ での発熱量 y が、 Li_xNiO_2 に対して $0 \leq y \leq 30\%$ であるリチウム二次電池用正極活物質を用いる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$ (M:微量添加元素) において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有し、引き抜き後の残リチウム量 x を $0.20 \leq x \leq 0.30$ としたときに加熱温度範囲 $175 \sim 300^\circ\text{C}$ での発熱量 y が、 Li_xNiO_2 に対して $0 \leq y \leq 30\%$ であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 一般式中の M が、水素、リチウム元素以外の元素周期表第 Ia 族、第 IIa 族、第 IIb 族、第 IIIb 族、および第 IVb 族、ならびに Ni、Co、Mn 以外の遷移元素から成る群から選ばれた 1 種または 2 種以上の元素であることを特徴とする請求項 1 記載の正極活物質。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載の非水電解液用正極活物質を用いたリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポータブル電子機器および電気自動車等の電源として用いられる熱安定性に優れたリチウム二次電池用正極活物質およびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、携帯用電子機器並びにパソコン分野等の市場拡大に伴い、駆動用電源の小型軽量化が急速に進み、更なる小型・軽量・高密度化が求められるようになってきた。一方、従来の小型電池の開発にとどまらず大型電源を必要とする電気自動車の実用化に向けての動きも活発になっている。これらは、有害な排気ガスの削減を中心とした地球環境の改善と連動しており、電源機能として小型・軽量・高密度化に加えて特に安全性が重要視される。

【0003】 現在、携帯用電子機器等の電源としてはニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池等の水溶液系に加えて非水系のリチウムイオン電池が多く用いられている。しかしながら、これら水溶液系の電池はサイクル特性および価格的には優れるものの、電池重量やエネルギー密度の点で十分に満足できるものとは言えない。他方、非水系のリチウムイオン電池は近年急速に需要が拡大したが、主成分に高価なコバルトを使用しているため価格的には水溶液系に比べて高価であり、体積エネルギー密度および安全性の点で改善の余地が多く残されている。

【0004】 一方、電気自動車用の大型電池としては、まだまだ開発試作段階であり特に安全性の観点からニッケル水素電池が多く選定されているが、小型電池と同様に電池重量やエネルギー密度の点で満足できるものとは言えない。

【0005】 また、電気自動車としてリチウムイオン電池の搭載も検討されているが、最大の課題は安全性と価格である。特に、現在検討されているコバルト系 ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$)、ニッケル系 ($\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$)、マンガン系 ($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 正極活物質は何れも充電時の脱リチウムにより結晶構造が熱的に不安定である。すなわち、過充電 (脱 $\text{Li} \geq 0.6$) した電池を $200 \sim 270^\circ\text{C}$ に加熱すると、急激な構造変化とそれに続く酸素放出反応が進行する (J. R. Dahn et al., Solid State Ionics, 69, 265 (1994))。その発熱挙動は材料系によって異なり、例えば発熱開始温度はニッケル系 < コバルト系 < マンガン系の順に低温域に移る。

【0006】 このように注目されるリチウムイオン電池において、コバルト系正極材は小型電池に多く用いられているが、電気自動車用大型電池としては価格および資源の点で適用が難しい。

【0007】 また、ニッケル系正極材は高容量であるがサイクル寿命および熱的に最も不安定であり安全性の点から適用は難しいと言われている。これを改善するために、ニッケルの一部を他の元素で置換することなどにより、発熱開始温度の僅かな高温側シフトや発熱ピークのブロード化等の試み (例えば、T. Ohzuku et al., J. Electrochem. Soc., 142, 4033 (1995)、特開平 9-237631 号公報) が多くなされてはいるものの、まだまだ満足される結果は得られていない。マンガン系正極材料については、価格的に有望視されているが容量並びにサイクル特性の点で問題が多い。

【0008】 前述のように、ニッケル系はそれら 3 つの系の中で最も高容量が期待されるものの、サイクル寿命および熱安定性の観点から問題がある。しかしながら、この問題は正極活物質としての使用量が比較的少ない小型民生用電池においては、コバルト系に比べて安価であることからニッケルの一部をコバルトまたはマンガン等で置換した組成系としてニッケル-コバルト複合系 (例えば、特開平 9-259884 号公報)、ニッケル-マンガン複合系 (例えば、特開平 6-203829 号公報、特開平 6-96768 号公報)、コバルト-マンガン系 (例えば、特開平 3-201368 号公報、特開平 4-28162 号公報) などがみられ、その製法として乾式合成手法が検討されている。

【0009】 なお、原料合成段階からの湿式複合化手法としては、ニッケル-コバルト複合系 (例えば、特開平 9-270257 号公報、特開平 8-236117 号公報)、ニッケル-マンガン複合系 (例えば、特開平 8-171910 号公報)、ニッケル-コバルト-マンガン複合系 (例えば、特開平 9-222220 号公報、特開平 9-251854 号公報) などが提案されている。

【0010】 【発明が解決しようとする課題】 ニッケル系 (LiNiO_2) はコバルト系 (LiCoO_2) に比べて低価格で高エネルギー密度が期待されるが、前記のニッケル元素の一部をコバルトおよび又はマンガで置換した組成複合化の試みは主としてサイクル寿命、容量改善を狙いとしたものであ

り、充電脱リチウム時の熱安定性の大幅な改善は期待できないと考えられていた。

【0011】したがって、このような問題を解決するために、原料製法の検討およびニッケル元素の一部をマンガン、コバルト以外の元素であるアルミニウムで置換することなどが提案されている。

【0012】原料製法の検討としては、例えば第38電池討論会講演要旨集p.101には、硝酸ニッケルと硝酸コバルト混合水溶液にアンモニア/(ニッケル+コバルト)の比が3となるようにアンモニア水を加え、80℃で3時間攪拌し、pH=6.5~7.5を保つように1モル/l-水酸化ナトリウム液を滴下、煮沸してアンモニアを除去、水洗、濾過、乾燥し、得られた複合水酸化物 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ と水酸化リチウムを混合、750℃の酸素中で20分間焼成する。このようにして得られる $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ の粒径を2μm以上と大きくすることで、充電脱リチウム後のDTA (Differential Thermal Analysis: 示差熱分析) 発熱ピークが1μm以下の微粒子に比べて約7℃高温側にシフトすることが記載されている。

【0013】また、特開平9-237631号公報では、 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ において $y=0$ のとき $0.15 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、または $0 < y \leq 0.3$ のとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 < z \leq 0.15$ 、 $x+y \leq 0.4$ とすることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を製造するに際して、共沈合成した $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ または $\beta\text{-Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$ ($0 \leq x \leq 0.25$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$) と LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 等のLi源と、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 Al_2O_3 等のアルミニウム化合物とを混合焼成して $\text{Li} \cdot \text{Ni} \cdot \text{Co} \cdot \text{Mn} \cdot \text{Al}$ 複合酸化物を得ている。

【0014】この発明は、コバルトおよびマンガンの添加による脱リチウム時の正極活物質の結晶層間のズレの抑制とアルミニウム添加による結晶格子内への不活性点導入による熱的安定性の改善効果を提案している。アルミニウムの添加複合の有無による脱リチウム時の発熱抑制の効果としては、DSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量計) データにおいて発熱ピークがブロードであることをその証拠として明細書中に図を記載している。

【0015】しかしながら、アルミニウムの複合化による鋭いピークがブロードになることはデータの的には認められるものの、総発熱量としては同等レベルで改善されているとは認めがたい。確かに、鋭い発熱ピークが若干ブロードになることで、着火の引き金 (トリガー) 的危険性は多少改善されるが、電池に求められる発熱ピーク挙動および総発熱量の抑制には不十分である。

【0016】その他の例として、特開平4-22066号公報や特開平9-232002号公報において、ニッケルやコバルト等の遷移金属とアルミニウム等の非遷移金属との複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いることが示されている。しかしながら、遷移金属全量の規

定のみで元素同士の関係は規定されておらず、何れの発明においても遷移金属量および添加置換元素の量的関係が、熱安定性、およびそれに関連した安全性、ならびにサイクル寿命に影響するという重要な課題認識がなされていない。

【0017】本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、高容量・長寿命・低価格でしかも脱リチウム時の熱安定性に極めて優れたリチウム二次電池用正極活物質およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0018】さらに別の面からは、本発明は、電気自動車などの駆動用の大型電池として容量・寿命・熱安定性に優れたリチウム二次電池用正極活物質およびリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0019】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成するために本発明者らが鋭意検討した結果、所定量配合したニッケル・マンガン・コバルト系原料合成段階から、複数の元素を所定量だけ均一混合合成する段階を含む新規な製造手法とリチウム塩類と混合焼成する手法とを巧みに組み合わせることにより、容量・寿命・熱安定性に優れた画期的なリチウム二次電池用正極活物質およびリチウム二次電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0020】また、脱リチウムには電気化学的な手法と不均化反応を利用した酸処理法が知られており、前者は充電容量から、後者は化学分析により、それぞれ脱リチウム量を決定することができる。特にニッケル系材料の場合には、脱リチウム量により発熱ピーク位置は不変でも発熱量は大きく変化するため、脱リチウム量を一定にして発熱量を比較しないと意味がないが、上述のようにして調製した組成式: $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M: 微量添加元素) において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有するニッケル-マンガン系材料の場合、残リチウム量 x が、 $0.20 \leq x \leq 0.30$ の範囲ではほぼ一定の発熱量を示すことが本発明者らの研究により明らかになり、しかも、その発熱量は175~300℃の加熱範囲で、 Li_xNiO_2 の発熱量に比較して30%以下であることを知り、本発明に至ったのである。

【0021】ここに、本発明は、 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M: 微量添加元素) において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有し、残リチウム量 x が $0.20 \leq x \leq 0.30$ の範囲において175~300℃に加熱範囲での発熱量 y が Li_xNiO_2 の発熱量に対して $0 \leq y \leq 30\%$ であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質である。

【0022】本発明の好適態様によれば、上記一般式中のMは、水素、リチウム元素以外の元素周期表の第Ia族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、および第IVb族、

ならびにNi、Co、Mn以外の遷移元素から成る群から選ばれた1種または2種以上の元素である。さらに、別の面からは、本発明は、前記正極活物質を用いたリチウム二次電池である。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は下記実施の形態により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することができる。

【0024】まず、本発明において組成を上述のように限定した理由を説明する。図1は、組成式： $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ をもった正極活物質に対して充電による脱リチウムを行い、組成式： $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ とするときの残りリチウム量 x と発熱/吸熱量の関係を示すグラフである。

【0025】図1からも分かるように、(i) 残りリチウム量 $x=0.2\sim0.3$ の範囲で発熱量(構造変化)は一定値を示し、(ii) 残りリチウム量 $x>0.3$ では、発熱量は小さく現れ(構造変化の対象部分小)、(iii) 一方、残りリチウム量 $x<0.2$ では、酸素放出を伴う NiO への分解吸熱を伴うため発熱量は見かけ上小さくなる(発熱量-吸熱量差し引きバランスのため)。

【0026】なお、化学発熱量の単位としては一般に cal/g が用いられ、本発明では後述する図2に示すように、DTAにおける発熱ピーク面積から容易に求められる。例えば、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)の発熱量は製法等により若干異なるが $170\sim200\text{cal/g}$ である。

【0027】図2は、組成式： $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ におけるリチウム量 $(1-a)$ と放電容量の関係を、横軸に a をとって示すグラフである。図2からは次の点に分かる。

【0028】(1) 組成式におけるリチウム量 a が0.10より大きくなると、すなわち $\text{Li}<0.90$ 未満ではLi不足によるLi以外の酸化物単独相(充放電を阻害、反応・Li移動拡散抵抗大)の形成により放電容量が小さくなる($\leq 150\text{mAh/g}$)。

【0029】ここで、 150mAh/g は LiCoO_2 の理論容量 274mAh/g に対して 4.2V までの充放電で計算上得られる $\text{Li}1.0\sim0.45$ 相当の容量であり、本発明における実用化のための指標である。ただし、この放電容量は充放電条件により変化し、 150mAh/g 未満においても空間スペース等の用途を選択すれば使用可能であるが、本発明においては出力エネルギー密度(Wh/kg , Wh/l)の観点から 150mAh/g 以上が好ましい。

【0030】(2) a が -0.15 より小さいと、すなわち、 $\text{Li}>1.15$ を越えると過剰なLiによるLi酸化物相の析出により、電池反応が阻害され放電容量が小さくなる($\leq 150\text{mAh/g}$)。

【0031】図3は、組成式： $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ において、 $a=-0.05$ 、 $0.02\leq b<0.45$ 、 $c=$

0.20 、 $d=0$ としたとき、つまり、組成例： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{(0.08\sim0.20)}\text{Mn}_{(0\sim0.60)}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ における、Mn組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

【0032】図3からは次の点に分かる。

(1) 組成式におけるMn量 b が0.45より大きくなると、 4V 領域で充放電に寄与しないスピネル系 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ の生成量が急速に増えて放電容量が低下する。

【0033】(2) 一方、本発明の LiNiO_2 骨格複合材におけるMn複合の発熱抑制に及ぼす効果は極めて大きく、Mn量 $b\geq 0.02$ において発熱量比は目標指標である30%以下に抑制され、 ~ 0.45 と複合量が増えるに従い発熱量はゼロに近づく。

【0034】これは、骨格 Ni^{3+} に比べてイオン半径の小さい、しかも酸素親和力の強い Mn^{3+} による層状構造および骨格安定化作用によるものと考えられる。なお、ここに、発熱量比は、本明細書においては、 Li_xNiO_2 $x=0.2\sim0.3$ の $175\sim300^\circ\text{C}$ の範囲における発熱量を100とした時の発熱量比率を表す。

【0035】図4は、組成式： $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ において、 $a=-0.05$ 、 $b=0.30$ 、 $0\leq c\leq 0.50$ 、 $d=0$ としたとき、つまり、組成例： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{(0.72\sim0.20)}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{(0\sim0.60)}\text{O}_2$ におけるCo組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

【0036】図4からは次の点に分かる。

(1) 組成式におけるCo量 c が0.50より大きくなると、 LiCoO_2 の単独相が析出し、ニッケル骨格構造による容量が低下する。また、Coは資源に乏しく且つ高価な材料であるためCo配合量が増えることは好ましくない。

【0037】(2) 一方、本発明の LiNiO_2 骨格複合材におけるCo複合により発熱ピークが若干高温側にシフトするものの、発熱抑制の効果は比較的小さく、Co複合量に対してほぼ一定の値を示す。これは、 Co^{3+} イオンが Ni^{3+} イオンに比べて小さいことから固溶しやすく、酸素親和力が $\text{Mn}^{3+}>\text{Co}^{3+}>\text{Ni}^{3+}$ であることにも起因する。

【0038】図5は、組成式： $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ において、 $a=-0.05$ 、 $b=0.20$ 、 $c=0.1$ 、 $0\leq d\leq 0.20$ としたとき、つまり、組成例： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{(0.70\sim0.20)}\text{Mn}_{0.20}\text{Co}_{0.1}\text{M}_{(0\sim0.30)}\text{O}_2$ における $\text{M}=\text{Al}$ 組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

【0039】図5からは次の点に分かる。

(1) 組成式における $\text{M}=\text{Al}$ 量 d が0.20より大きくなると、充放電に寄与しない副生相の析出($\text{Al}\rightarrow\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 LiAlO_2 等)により放電容量が低下する($\leq 150\text{mAh/g}$)。

【0040】(2) 発熱量抑制はMn複合による効果の方が大きい、低Mn配合量での抑制効果元素としては極めて有効であり、少量複合($d\leq 0.2$)により発熱量は更に改善される。

【0041】本発明において発熱量の比較に用いる Li_x

NiO₂は、例えば市販試薬の水酸化リチウム (LiOH・H₂O) と水酸化ニッケル (Ni(OH)₂) をLi/Ni比率=1.01で混合して20mmφに成型したものを管状炉中に入れ、150℃で4～6時間酸素通気した後、酸素雰囲気下600℃まで150℃/時で昇温、さらに750℃まで50℃/時で昇温後に24時間保持、室温まで100～200℃/時で冷却した材料を粉碎分級 (250メッシュ以下) して得たLiNiO₂を残りリチウム量x、0.20≤x≤0.30まで脱リチウムして得たものであって、これは再現性良く使用することができる。

【0042】一般的な熱挙動および反応熱量測定手法としてDTA、DSCの他に断熱型熱量による精密熱容量測定法が用いられるがそれぞれに長所短所がある。本発明の効果を確かめる手法としては比較材との相対評価が重要であることから必ずしもDSC (Differential Scanning Calorimetry: 示差走査熱量計) を用いる必要はなく、通常の熱分析装置 (TG・DTA: Thermogravimetry-Differential Thermal Analysis、熱重量・示差熱分析) で十分である。

【0043】図8は、海外の電池学会 (IBA電池技術検討会、1997年台湾) で報告されたDTAによる充電 (charged) 脱リチウム後のLiNiO₂、LiCoO₂、LiMn₂O₄ の発熱挙動であり、LiNiO₂は、他の材料に比べてするどい大きな発熱を示している。

【0044】本発明において特記すべきことは、微量添加元素Mを加える場合、ニッケル・マンガン・コバルト元素と共に原料段階から原子レベルで均一に混合結晶化させることと、その添加量を所定範囲に規定することである。

【0045】原料段階からの複合化の手法としては、廃水処理等の基本技術として用いられるpHをアルカリ側に制御した沈殿法が良く知られているが、元素別の沈殿生成pHが大きく異なることから最終沈殿物は各元素水酸化物の物理混合状態となり原子レベルでの元素均一化は難しい。特にアルミニウムのように高アルカリ (pH≥10.0付近) 側で錯イオンとして溶解する元素の原料段階からの複合は困難であり、例えば特開平9-237631号公報に記載されているように、Ni・Mn・Co複合水酸化物を合成した後、別原料として酸化アルミニウムもしくは水酸化アルミニウムをリチウム源と共に混合焼成して複合酸化物を得る手法が採用されている。

【0046】これらの問題を解決するために本発明者らが鋭意検討の結果、見出した合成法は、各種元素の硫酸塩水溶液とアンモニアを微量添加した重炭酸アンモニウム塩水溶液を所定の温度、pH条件 (中性領域) で同時もしくは交互に添加し、ほぼ同心円球状に均一な結晶成長を行わせる方法である。本方法によりこれまで困難とされてきた各種の元素の原料段階での複合化を容易に行わせることができる。

【0047】一方、本合成法においてpHをアルカリ側に調整し、重炭酸アンモニウムの代わりに水酸化リチウム

等のアルカリを添加することにより、緻密な不定形複合材が得られる。これを先の合成法と同様にリチウム源と混合焼成し、脱リチウムしても同じ効果が得られることを見出した。この場合に得られる複合原料組成は、いわゆる純粋な炭酸塩ではなく、例えば2NiCO₃・3Ni(OH)₂・4H₂Oのような複合組成の複塩を形成しているものと思われる。

【0048】従って、後者のようにpH領域を高くして、複塩の水酸化物生成比率を高めたものを本発明において水酸化物法 (略して水法) と称し、前者の炭酸塩を主体とした製法を、炭酸塩法 (略して炭法) と区別する。

【0049】炭法においては、結晶の成長が定形状であり、水法においては不定形であることが特徴であり、いずれも原料段階での均一混合による構造の安定化が、本発明に係る効果発現の主因であると考えられる。

【0050】この点に関する従来技術には、前述の沈殿法以外に特開平1-294364号公報の開示する方法があり、この公報には、Li_x(Co_{1-y}Ni_y)O₂、x=0～1、y=0.5～0.9組成の複合材を得る方法としてニッケルおよびコバルト塩化物 (NiCl₂・6H₂O+CoCl₂・6H₂O) 水溶液に炭酸ガスを飽和させ、重炭酸ナトリウム水溶液を加えて放置共沈させ、得られた沈殿物を水洗後にアルゴンガス中140℃で乾燥、炭酸リチウムと混合焼成する方法が記載されている。この発明はLiCoO₂にNiを固溶させて開路電圧を下げ、4V以下の低い電圧において大きな充放電容量を得るためのものであり、本発明とはその目的および課題認識と共に原料～製法さらには結晶化プロセスが全く異なっている。

【0051】本発明者らは前記の新しい複合化製法を用いて、種々の元素複合化と特性評価を試みた。その結果、Li_{1-a}Ni_{1-b-c-d}Mn_bCo_cMaO₂ (M: 微量添加元素) の組成において、-0.15≤a≤0.10、0.02≤b≤0.45、0≤c≤0.50、0≤d≤0.20であり、好ましくは、Mを水素、リチウム元素以外の元素周期表の第Ia族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、および第IVb族、ならびにNi、Mn、Coを除く遷移元素から成る群から選んだ少なくとも1種と規定することにより、残りリチウム量0.20≤x≤0.30としたときの175～300℃加熱範囲での発熱量yがLi_xNiO₂に対して0≤y≤30%になることを見出したのである。換言すればそのような発熱特性と安定構造とは等価である。

【0052】本発明の効果発現メカニズムは明確ではないが、すでに説明したように、原料段階での原子レベルの混合と相成って緻密な結晶成長プロセスと構造安定化が熱安定性改善に大きく寄与しているものと考えられる。従って、本発明にかかる正極活物質を製造するに当たっては、本発明効果の発現メカニズムを満足できる製法であれば特に制限されるものではない。

【0053】本発明に係るリチウム二次電池は、Li

Ni_{1-a-b-c-d}Mn_bCo_cMaO₂ (但し、-0.15≤a≤

0.10、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ である組成物を主体とした正極活物質からなる正極とリチウム金属または炭素材料からなる負極と非水電解液から構成される。

【0054】本発明の好適態様によれば、Mは、水素、リチウム元素以外であって、元素周期表の第Ia族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、および第IVb族、ならびにニッケル、マンガン、コバルトを除く遷移元素から成る群から選ばれた1種または2種以上の元素である。これらの元素を例示すれば次の通りである。

【0055】

第Ia族：Na、K、Rb、Cs、Fr

第IIa族：Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra

第IIb族：Zn、Cd、Hg、Cf

第IIIb族：B、Al、Ga、In、Tl

第IVb族：C、Si、Ge、Sn、Pb

なお、本発明に係るリチウム二次電池において用いる負極は、実施例においてはリチウム金属を用いているが、そのような負極活物質としては、リチウムをドーブおよび脱ドーブ可能なものであればいずれであってもよく、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭などの炭素質材料、あるいは金属リチウム、リチウム合金（例えば、リチウム-アルミニウム）の他、ポリアセチレン、ポリピロールなどのポリマーが例示される。

【0056】電解液には、リチウム塩を電解質とし、これを0.5～1.5モル/リッターなる濃度で有機溶媒に溶解させた非水電解液が用いられる。ここで有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、γ-ブチロラクトン、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、酢酸エステル化合物、プロピオン酸エステル化合物、ジ酢酸エステル化合物、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジメトキシプロパン、ジエトキシプロパン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどの単独もしくは2種以上混合した混合溶媒がある。

【0057】電解質としては、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、四フッ化硼酸リチウム、六フッ化リン酸リチウム、六フッ化砒酸リチウムなどがある。

【0058】本発明に係る非水リチウム二次電池の形状は、特に限定されるものではなく、コイン型電池、円筒状渦巻き式電池、平板状角型電池、インサイドアウト型円筒型電池等何れの電池にも適用可能である。また、本発明においては、小型電池に言及しているが発熱抑制による安全性の観点から特に大型電池に好適である。

【0059】

【実施例】[実施例1]

原料複合材料の製造

まずNi-Mn-Coのモル比が0.65-0.20-0.15となるように硫酸ニッケル26.9kg、硫酸マンガン5.0kg、硫酸コバルト6.6kgを純水に溶解して100リッターとした（A液）。一方、重炭酸アンモニウム14.7kgを純水に溶解し更に濃アンモニア水11.8リッターを純水に溶解希釈して100リッターとした（B液）。

【0060】次に約300リッターの攪拌反応槽に15リッターの予備水を入れて加熱昇温し、前記のAおよびB反応液を定量ポンプにより数リッター/分の流量で約12時間かけて反応槽内へ交互に添加した。反応液の添加終了後、約1時間攪拌保持して更なる結晶の成長を促した。その後、反応物を濾過・水洗した後一昼夜乾燥して18.6kgの複合炭酸塩を得た。

【0061】リチウム複合酸化物の製造

前記で得られた複合炭酸塩13.4kgと水酸化リチウム2.85kgを粉砕混合し、さらに成型して、酸素ガスを流通させた電気炉で840℃で24時間焼成した。焼成物を室温まで冷却した後、粉砕分級して所定粒度以下の製品（リチウム二次電池用正極活物質）約10kgを得た。なお、粉砕分級は乾燥雰囲気中で実施した。

【0062】得られたリチウム複合酸化物の電池特性および熱安定性を後述の手法により測定し、得られた結果を表1に示した。

【0063】電池作製および試験

上述のようにして得た正極活物質100重量部に導電材としてアセチレンブラック15重量部および結着材としてフッ素樹脂粉末10重量部を加え、充分混合した後、有機溶剤にて混練し、ロールで約400μmに圧延、150℃で乾燥後、所定の径に打ち抜いて正極を作製した。

【0064】一方、所定の寸法に打ち抜いた金属リチウム箔を集電材メッシュに圧延して負極とし、エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)との混合溶液(容積比1:2)に6フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を1モル/リッターで溶解したものを電解質として使用し、図6に示す二次電池を組み立てた。

【0065】ここで図6において、1は正極、2はステンレススチール製の正極集電体で、正極1と集電体2とは一体化されており、集電体2は正極間3の内面にスポット溶接されている。4は金属リチウムでできた負極、さらに7はポリプロピレン不織布よりなるセパレータであり、これに前記電解液が含浸されている。なお、8は絶縁パッキングである。また電池寸法は直径20.0mm、深さ1.6mmである。

【0066】以上の如く作製した電池を用いて、それぞれ充放電電流1mA/cm²において充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3.0Vで充放電を繰り返し50サイクルまでの充放電特性を確認した。

【0067】なお、結果は初期放電容量だけで示すが、

これは、初回サイクルにおける活物質の単位重量換算放電容量(mAn/g) で表した。放電容量150mAn/g以上を合格とした。

【0068】熱安定性試験

前記構成の電池を用いて、1mA/cm²の電流密度で4.2Vまでの定電流充電を行い、引き続き4.2V定電圧で合計15時間の充電を行う定電流+定電圧方式による充電を行い、正極活物質からリチウムを引き抜いた。リチウムの引き抜き量は活物質の分子量から計算される理論容量

$[(1\text{g活物質}/\text{分子量}) \times (96500 \text{ クーロン}/3600) \times 100 \text{ mAh/g}]$ に対する充電容量の比率もしくは、充電後の活物質のリチウム分析モル数から求めた。

【0069】定電流+定電圧充電後の電池を露点約50℃に湿度調整したグローブボックス中で解体して正極シートを取り出し、100 mlのアセトン溶媒中で3回洗浄して付着電解液を除去後、濾紙上に静置して乾燥した。乾燥後、集電体を構成するステンレススチールのメッシュから正極を剥がし、熱分析測定用の白金製容器(容積0.05 ml、寸法5φ×2.5 mm)に正極活物質換算で40mg充填する。熱分析測定は理学製TAS200作動形示差熱天秤を用い、昇温速度5℃/分で室温から600℃までの測定を実施した。なお、測定に際しては示差熱分析(DTA:Differential Thermal Analysis)と同時に熱重量分析(TG:The rmogaravimetry)も行った。

【0070】熱安定性データの処理

残りリチウム量0.20~0.30までリチウムを引き抜いた正極活物質のDTAデータの175℃から300℃の間で出現する発熱ピーク面積を同量脱リチウムした標準試料LiNiO₂の発熱ピーク面積と比較した。このときの面積は例えば図7(a)、(b)に示すように標準試料と同率で拡大コピーした図の発熱前後ベースラインより上(発熱側)の部分を切り取り、小数点以下4桁までの重量を測定する図上積分方式により求め、標準試料の発熱データと比較した。

【0071】なお、図7(a)は標準試料Li_xNiO₂における残りリチウム量x=0.05のTG・DTAデータであり、発熱直後の酸素放出吸熱を伴うNiOへの分解(重量減少)を示している。図7(b)は同材料の残りリチウム量x=0.25におけるTG・DTAデータの例である。

【0072】熱安定性標準試料の調製

市販の和光純薬工業(株)製の化学用純度96.4%の水酸化ニッケル試薬Ni(OH)₂(Ni61.0%)48.09 gとLi/Ni比率=1.01換算の試薬特級水酸化リチウム脱水品(120℃で16時間脱水後、密閉保管)12.09 gを乳鉢で10分間混合後、ベッセル粉碎容器(SUS304製、内径140φmm深さ49mm、空間容積340 ml)に入れて3分間振動ベッセル混合

粉碎した。粉碎後、速やかに乳鉢に全量移して1分混合解砕後、混合物7.0gを1ペレット分として、20φmmのSUS製金型に入れて1トン/cm²でペレットを4個試作した。

【0073】試作ペレット4個をSUS310S製ボートの中央に設置して、管状電気炉(60φ×600 mm)を用い酸素ガス(線速≧1 cm/秒)を流通させながら焼成した。初め、150℃で6時間酸素パージした後、600℃まで速度150℃/時で昇温、さらに750℃まで50℃/時で昇温、750℃で24時間保持した後、室温まで200℃/時で降温し、乾燥デシケータ中に試料を保管した。

【0074】焼成試料の粉碎分級は乳鉢と篩網(250メッシュ、74μm以下全量通過)を行い、アルゴンガスを満たしたグローブボックス中で行い、試料は全て湿気を遮断したポリ容器に入れデシケータ中に保管した。得られた標準試料LiNiO₂の脱リチウム後の熱安定性測定は、前記の手法(熱安定性試験法)により実施した。

【0075】[実施例2]実施例1と同様にNi-Mn-Coのモル比が0.65-0.20-0.15となるように硫酸ニッケル28.5kg、硫酸マンガン5.3kg、硫酸コバルト7.0kgを純水に溶解して100リッターとした。これに、濃アンモニア水12.5リッターを入れ、温度を制御しつつ攪拌した。次に、pH≧8.0~10.0となるように所定濃度の水酸化リチウム水溶液と重炭酸アンモニウム混合溶液を少しずつ添加し、約8時間反応させた。得られた固形物を濾過・水洗した後一昼夜乾燥して14.9kgの複合水酸化物(複塩を含む)を得た。

【0076】前記で得られた複合水酸化物10.4kgと水酸化ナトリウム2.85 kgを粉碎混合し、さらに成型して、酸素ガスを流通させた電気炉で800℃で24時間焼成した。焼成物を室温まで冷却した後、粉碎分級して所定粒度以下の製品(リチウム二次電池用正極活物質)約10kgを得た。なお、粉碎分級は乾燥雰囲気中で実施した。

【0077】得られたリチウム複合酸化物の電池特性および熱安定性を前述の手法により測定し、得られた結果を同じく表1に示す。

【0078】[実施例3]実施例1および実施例2にしたがってLi_{1-a}Ni_{1-b-c-d}Mn_bCo_cMo_dO₂(M:微量添加元素)の組成をもった各種正極材を作成し、同様の特性試験を行った。結果は、表2ないし表4にまとめて示す。

【0079】なお、表中において「分類」の項目において「炭法」とあるのは、実施例1に準じて複合炭酸塩を製造した場合を、また「水法」とあるのは、実施例2に準じて複合水酸化物を製造した場合をそれぞれ示す。

【0080】

【表1】

	分類	組成モル比		Ni	Mn	Co	M	M種	特性値	判定	発熱量比			備考
		Li	Li						容量		x量	%	判定	
		1-a	a											
実施例1	炭法	1.05	-0.05	0.65	0.20	0.15	0.00	なし	168	○	0.25	5	○	本発明例
実施例2	水法	1.05	-0.05	0.65	0.20	0.15	0.00	なし	169	○	0.25	6	○	本発明例

(注) ① 組成式: $Li_{1-x}Ni_{1-x}Mn_xCo_xM_2O_2$

② 炭法: 炭酸塩法、水法: 水酸化物法

【0081】

10【表2】

No	分類	組成モル比		Ni	Mn	Co	M	M種	特性値	判定	発熱量比			備考
		Li	Li						容量		x量	%	判定	
		1-a	a											
1	炭法	0.850	0.15	0.79	0.04	0.17	0	なし	120	△	0.25	45	△	比較例
2	水法	0.875	0.13	0.79	0.04	0.17	0	なし	133	△	0.25	37	△	比較例
3	炭法	0.900	0.10	0.79	0.04	0.17	0	なし	150	○	0.25	30	○	実施例
4	水法	0.925	0.08	0.79	0.04	0.17	0	なし	164	○	0.25	28	○	本発明例
5	炭法	0.935	0.06	0.79	0.04	0.17	0	なし	170	○	0.25	26	○	本発明例
6	炭法	0.950	0.05	0.79	0.04	0.17	0	なし	178	○	0.25	23	○	本発明例
7	水法	0.975	0.03	0.79	0.04	0.17	0	なし	180	○	0.25	23	○	本発明例
8	炭法	1.000	0.00	0.79	0.04	0.17	0	なし	180	○	0.25	23	○	本発明例
9	炭法	1.025	-0.02	0.79	0.04	0.17	0	なし	178	○	0.25	23	○	本発明例
10	炭法	1.050	-0.05	0.79	0.04	0.17	0	なし	175	○	0.25	23	○	本発明例
11	水法	1.075	-0.08	0.79	0.04	0.17	0	なし	171	○	0.25	23	○	本発明例
12	炭法	1.100	-0.10	0.79	0.04	0.17	0	なし	165	○	0.25	25	○	本発明例
13	炭法	1.125	-0.13	0.79	0.04	0.17	0	なし	157	○	0.25	27	○	本発明例
14	水法	1.150	-0.15	0.79	0.04	0.17	0	なし	150	○	0.25	30	○	本発明例
15	水法	1.175	-0.18	0.79	0.04	0.17	0	なし	140	△	0.25	36	△	比較例
16	炭法	1.200	-0.20	0.79	0.04	0.17	0	なし	131	△	0.25	43	△	比較例
17	炭法	1.05	-0.05	0.80	0.00	0.20	0.00	なし	180	○	0.25	80	△	比較例
18	炭法	1.05	-0.05	0.79	0.0063	0.20	0.00	なし	179	○	0.25	53	△	比較例
19	水法	1.05	-0.05	0.79	0.0125	0.20	0.00	なし	178	○	0.25	34	△	比較例
20	炭法	1.05	-0.05	0.78	0.0250	0.20	0.00	なし	177	○	0.25	24	○	本発明例
21	炭法	1.05	-0.05	0.75	0.0500	0.20	0.00	なし	176	○	0.25	18	○	本発明例
22	水法	1.05	-0.05	0.73	0.0750	0.20	0.00	なし	174	○	0.25	15	○	本発明例
23	炭法	1.05	-0.05	0.70	0.1000	0.20	0.00	なし	173	○	0.25	11	○	本発明例
24	炭法	1.05	-0.05	0.65	0.1500	0.20	0.00	なし	170	○	0.25	8	○	本発明例
25	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.2000	0.20	0.00	なし	167	○	0.25	5	○	本発明例

(注) ① 組成式: $Li_{1-x}Ni_{1-x}Mn_xCo_xM_2O_2$

② 炭法: 炭酸塩法、水法: 水酸化物法

【0082】

【表3】

No	分類	組成モル比		Ni	Mn	Co	M	M種	特性値		発熱量比				備考
		Li	Li						容量		判定	x量	%	判定	
		1-a	a												
26	水法	1.05	-0.05	0.50	0.3000	0.20	0.00	なし	161	○	0.25	2	○	本発明例	
27	炭法	1.05	-0.05	0.40	0.4000	0.20	0.00	なし	155	○	0.25	1	○	本発明例	
28	炭法	1.05	-0.05	0.35	0.4500	0.20	0.00	なし	150	○	0.25	0	○	本発明例	
29	水法	1.05	-0.05	0.33	0.4750	0.20	0.00	なし	120	△	0.25	0	○	比較例	
30	炭法	1.05	-0.05	0.30	0.5000	0.20	0.00	なし	80	×	0.25	0	○	比較例	
31	炭法	1.05	-0.05	0.20	0.6000	0.20	0.00	なし	30	×	0.25	0	○	比較例	
32	炭法	1.05	-0.05	0.70	0.30	0.00	0.00	なし	169	○	0.25	5	○	本発明例	
33	炭法	1.05	-0.05	0.68	0.30	0.03	0.00	なし	168	○	0.25	5	○	本発明例	
35	水法	1.05	-0.05	0.65	0.30	0.05	0.00	なし	166	○	0.25	5	○	本発明例	
36	炭法	1.05	-0.05	0.63	0.30	0.08	0.00	なし	165	○	0.25	5	○	本発明例	
37	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.30	0.10	0.00	なし	163	○	0.25	5	○	本発明例	
38	水法	1.05	-0.05	0.55	0.30	0.15	0.00	なし	159	○	0.25	5	○	本発明例	
39	炭法	1.05	-0.05	0.50	0.30	0.20	0.00	なし	156	○	0.25	5	○	本発明例	
40	炭法	1.05	-0.05	0.45	0.30	0.25	0.00	なし	153	○	0.25	5	○	本発明例	
41	水法	1.05	-0.05	0.40	0.30	0.30	0.00	なし	150	○	0.25	5	○	本発明例	
42	炭法	1.05	-0.05	0.37	0.30	0.33	0.00	なし	149	△	0.25	5	○	比較例	
43	炭法	1.05	-0.05	0.35	0.30	0.35	0.00	なし	148	△	0.25	5	○	比較例	
44	炭法	1.05	-0.05	0.30	0.30	0.40	0.00	なし	147	△	0.25	5	○	比較例	
45	水法	1.05	-0.05	0.20	0.30	0.50	0.00	なし	144	△	0.25	5	○	比較例	
46	炭法	1.05	-0.05	0.10	0.30	0.60	0.00	なし	142	△	0.25	5	○	比較例	

(注) ① 組成式: $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{M}_2\text{O}_2$
 ② 炭法: 炭酸塩法、水法: 水酸化物法

【0083】

* * 【表4】

No	分類	組成モル比		Ni	Mn	Co	M	M種	特性値	判定	発熱量比			備考
		Li	Li						容量		x量	%	判定	
		1-a	a											
47	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Al	171	○	0.25	9	○	本発明例
48	炭法	1.05	-0.05	0.53	0.20	0.15	0.12	Al	166	○	0.25	7	○	本発明例
49	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Al	150	○	0.25	2	○	本発明例
50	炭法	1.05	-0.05	0.40	0.20	0.15	0.25	Al	146	△	0.25	1	○	比較例
51	炭法	1.05	-0.05	0.65	0.20	0.15	0.05	Al	161	○	0.25	3	○	本発明例
52	水法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Sn	163	○	0.25	8	○	本発明例
53	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Sn	152	○	0.25	5	○	本発明例
54	水法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Si	165	○	0.25	7	○	本発明例
55	水法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Si	151	○	0.25	5	○	本発明例
56	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Zn	161	○	0.25	12	○	本発明例
57	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Zn	152	○	0.25	8	○	本発明例
58	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Cr	159	○	0.25	9	○	本発明例
59	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Cr	151	○	0.25	6	○	本発明例
60	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Fe	162	○	0.25	10	○	本発明例
61	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Fe	153	○	0.25	7	○	本発明例
62	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Mg	161	○	0.25	9	○	本発明例
63	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Mg	150	○	0.25	5	○	本発明例
64	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Sr	159	○	0.25	8	○	本発明例
65	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Sr	152	○	0.25	6	○	本発明例
66	炭法	1.05	-0.05	0.60	0.20	0.15	0.05	Na	160	○	0.25	7	○	本発明例
67	炭法	1.05	-0.05	0.46	0.20	0.15	0.19	Na	153	○	0.25	5	○	本発明例

(注) ① 組成式: $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Co}_x\text{M}_2\text{O}_2$
 ② 炭法: 炭酸塩法、水法: 水酸化物法

【0084】

【発明の効果】かくして本発明によれば、高容量・長寿命・低価格でしかも脱リチウム時の熱安定性に極めて優れたリチウム二次電池用正極活物質が得られ、小型電池用ばかりでなく、電気自動車用の大型電池用にも用いることができ、リチウムイオン二次電池の用途拡大という点からも、その実用上の意義は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 残りリチウム量xと発熱/吸熱量の関係を示すグ

ラフである。

【図2】 組成式リチウム量と放電容量の関係を示すグラフである。

【図3】 Mn 組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

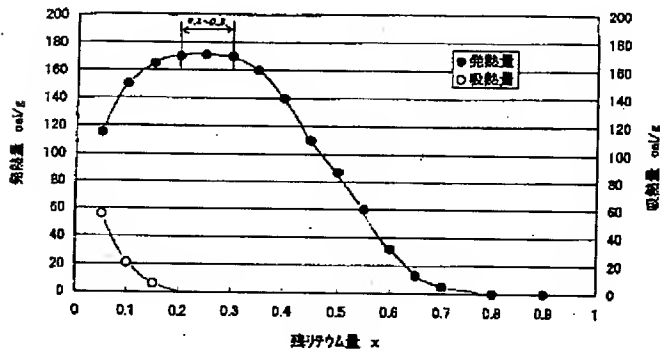
【図4】 Co組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

【図5】 M=Al組成モル比と放電容量、発熱量比の関係を示すグラフである。

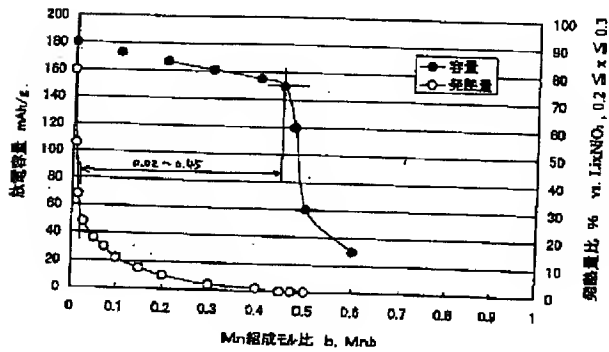
【図6】本発明を適用したコイン型リチウム二次電池の構成を示す断面図である。

【図7】熱安定性測定におけるTG・DTA データの例を示すグラフであり、図7(a)は、標準試料 Li_xNiO_2 における残りリチウム量 $x=0.05$ のTG・DTA データであり、図7

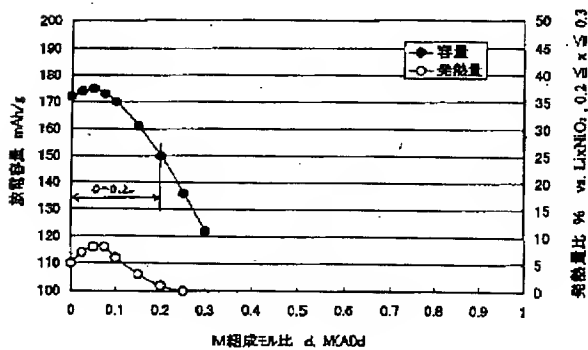
【図1】



【図3】



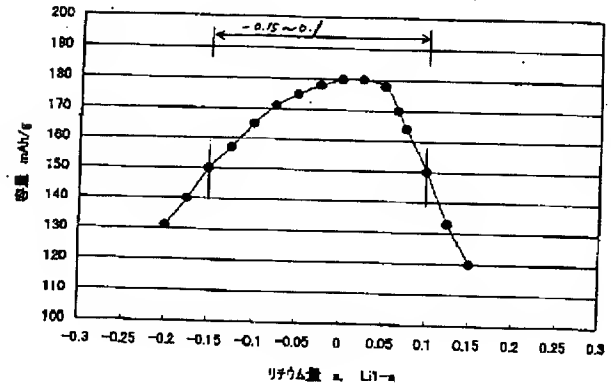
【図5】



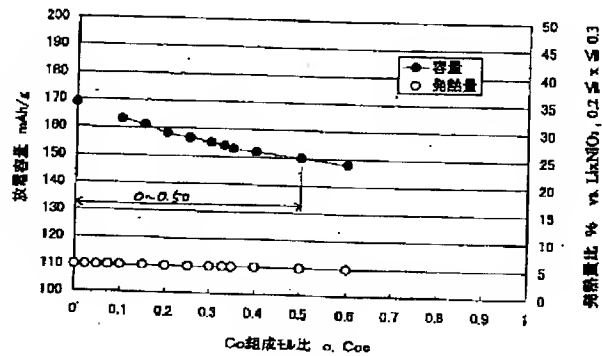
(b) は、同材料の残りリチウム量 $x=0.25$ におけるTG・DTA データの例である。

【図8】DTA による充電（脱リチウム）後の LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 の公知測定例を示すグラフである。

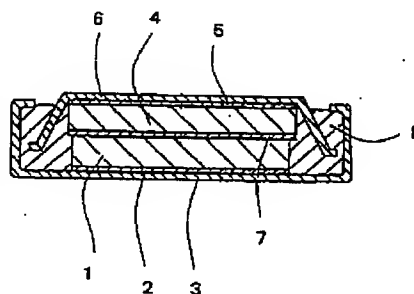
【図2】



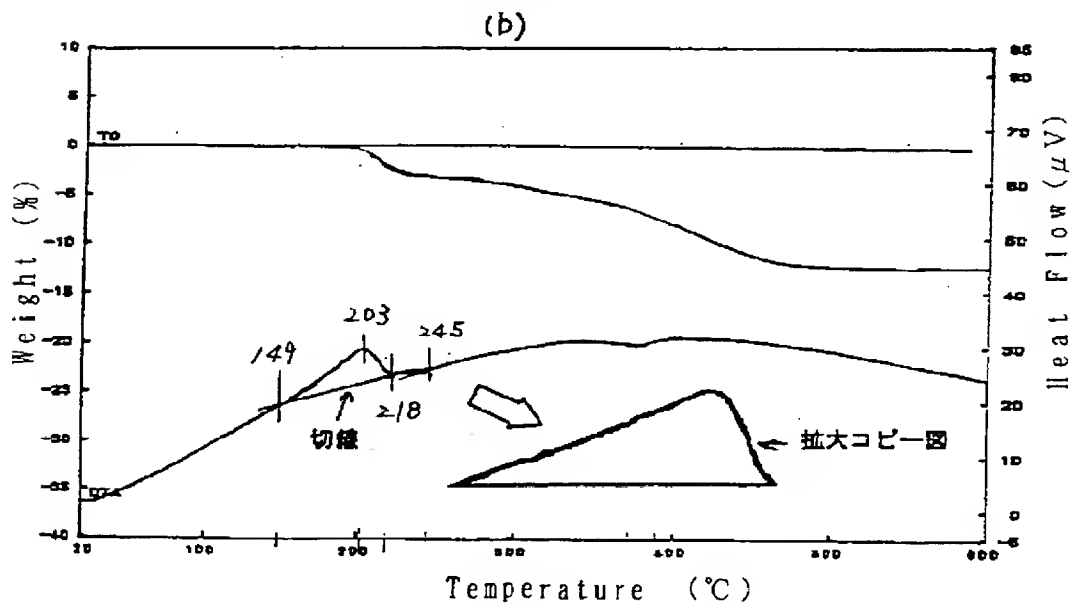
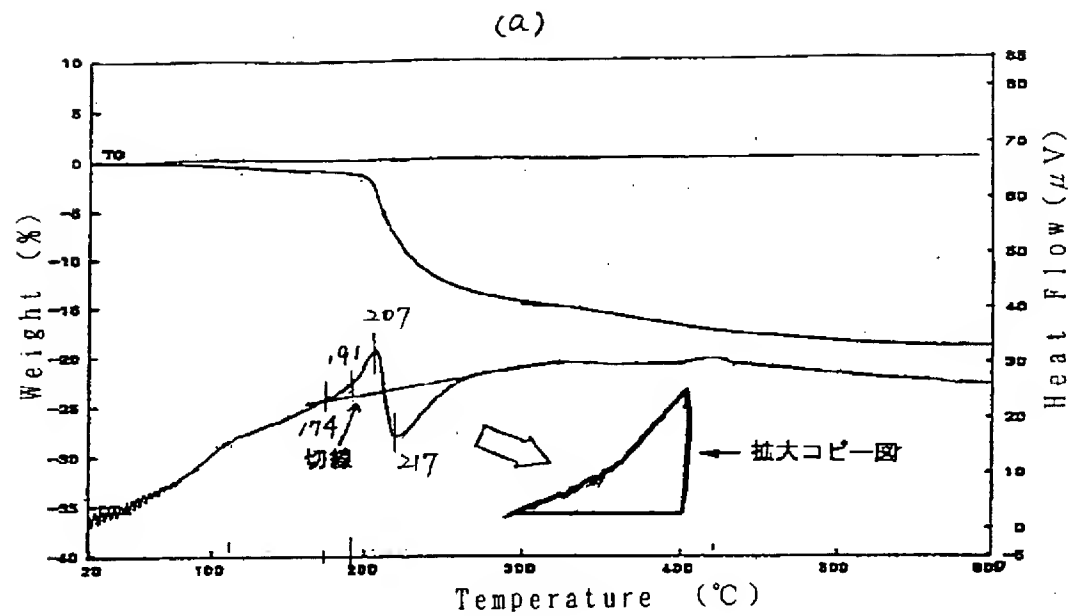
【図4】



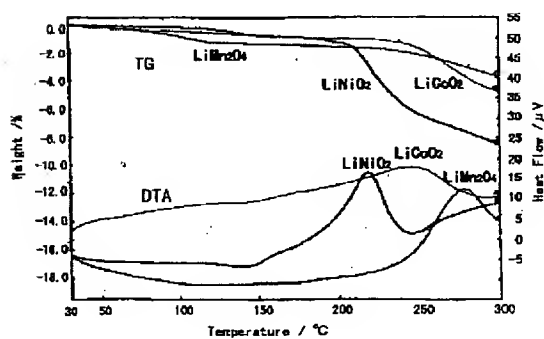
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 山戸 公史
新潟県中頸城郡妙高高原町田口272番地
中央電気工業株式会社内

(72)発明者 太田 聡
新潟県中頸城郡妙高高原町田口272番地
中央電気工業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成13年9月14日(2001.9.14)

【公開番号】特開平11-307094
 【公開日】平成11年11月5日(1999.11.5)
 【年通号数】公開特許公報11-3071
 【出願番号】特願平10-109746
 【国際特許分類第7版】

H01M 4/58
 4/02
 10/40

【F1】

H01M 4/58
 4/02 C
 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成12年11月14日(2000.11.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M:微量添加元素)において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有するリチウム複合酸化物からなり、引き抜き後の残リチウム量 x を $0.20 \leq x \leq 0.30$ としたときに加熱温度範囲175 ~ 300℃での発熱量 y が、 Li_xNiO_2 に対して $0 \leq y \leq 30\%$ であることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 一般式中のMが、水素、リチウム元素以外の元素周期表第Ia族、第IIa族、第IIb族、第IIIb族、および第IVb族、ならびにNi、Co、Mn以外の遷移元素から成る群から選ばれた1種または2種以上の元素であることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 請求項1または2に記載の正極活物質を用いた正極を備えたリチウム二次電池。

【請求項4】 前記リチウム複合酸化物が共沈により得

られたNiとMnおよび/またはCoとを含有する複合炭酸塩とリチウム源とを混合焼成することにより製造されたものである請求項1または2記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項5】 前記複合炭酸塩が、NiとMnおよび/またはCoを含有する硫酸塩水溶液とアンモニア含有重炭酸アンモニウム水溶液とを中性pH領域で同時もしくは交互に添加して共沈させたものである、請求項4記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項6】 $\text{Li}_{1-a}\text{Ni}_{1-b-c-d}\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ (M:微量添加元素)において、 $-0.15 \leq a \leq 0.10$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.45$ 、 $0 \leq c \leq 0.50$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ の組成を有するリチウム複合酸化物からなるリチウム二次電池用正極活物質の製造方法であって、NiとMnおよび/またはCoを含有する硫酸塩水溶液とアンモニア含有重炭酸アンモニウム水溶液とを中性pH領域で同時もしくは交互に添加して共沈させることにより得られた複合炭酸塩とリチウム源とを混合焼成することを中心とする方法。

【請求項7】 NiとMnおよび/またはCoを含有する硫酸塩水溶液とアンモニア含有重炭酸アンモニウム水溶液とを中性pH領域で同時もしくは交互に添加して共沈させることにより得られた、リチウム二次電池用正極活物質の製造に用いるための複合炭酸塩。